

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-245828

(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

C08K 5/09
C08K 5/098
C08L101/00
H01M 6/18

(21)Application number : 07-077291

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 08.03.1995

(72)Inventor : WATANABE MASAYOSHI
UE MAKOTO

(54) POLYMER COMPOSITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer composite useful as a solid electrolyte which does not corrode and is stable over long.

CONSTITUTION: This composite comprises a polymer and salts which are originally liquid at ordinary temp. but have been solidified by the polymer, the salts comprising an aliphatic quaternary ammonium salt of an organic carboxylic acid and a lithium salt of the acid. It is suitable for use as a solid electrolyte for electrochemical devices which has long-term reliability. It is also utilizable as an antistatic material or antistatic shield for electronic devices so as to take advantage of its ionic conductivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245828

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/09	K A R		C 0 8 K 5/09	K A R
	K A R		5/098	K A R
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	
H 0 1 M 6/18			H 0 1 M 6/18	E

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-77291

(22) 出願日 平成7年(1995)3月8日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 渡辺 正義

神奈川県横浜市西区老松町30-3-401

(72) 発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】 高分子化合物複合体

(57) 【要約】

【目的】 腐食性がなくかつ経時的に安定な固体電解質としての高分子化合物複合体を提供する。

【構成】 高分子化合物で常温熔融塩を固体化させた高分子化合物複合体であって、常温熔融塩が有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩とリチウム塩との混合物から成る。

【効果】 本発明の高分子化合物複合体は、長期間の信頼性に耐える電気化学的デバイス用の固体電解質として好適である。また、そのイオン伝導性を利用して電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用することが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子化合物で常温熔融塩を固体化させた高分子化合物複合体であって、常温熔融塩が有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩とリチウム塩との混合物から成ることを特徴とする高分子化合物複合体。

【請求項 2】 常温熔融塩が、有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩 1 モルに対しリチウム塩を 0.1～10 モルの割合で混合して成る請求項 1 記載の高分子化合物複合体。

【請求項 3】 高分子化合物の割合が、常温熔融塩に対し高分子化合物を構成するモノマーユニットとして 1～80 モル%である請求項 1 記載の高分子化合物複合体。

【請求項 4】 有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩が、安息香酸トリエチルメチルアンモニウム塩、安息香酸テトラエチルアンモニウム塩、安息香酸トリブチルメチルアンモニウム塩、酢酸トリブチルメチルアンモニウム塩および酢酸トリエチルメチルアンモニウム塩より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の高分子化合物複合体。

【請求項 5】 リチウム塩が、酢酸リチウム、安息香酸リチウムおよびビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド酸リチウムより選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の高分子化合物複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高分子化合物複合体に関するものであり、詳しくは、電気化学的デバイスの固体電解質および電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用することが出来る高分子化合物複合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、リチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサー、電気二重層コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学的デバイスの電解質としては、例えば、ガンマーブチロラクトン、N、N-ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン等の液体溶媒に、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、フタル酸テトラメチルアンモニウム等のイオンゲンとしてのイオン性化合物を溶解した電解液が使用されている。

【0003】 しかしながら、電解液は、漏液が発生し易く、また、揮発し易く、長期間の信頼性に欠けるという欠点を有している。一方、固体電解質は、この様な欠点がなく、上記の電気化学的デバイスに使用すると、製造工程の簡略化を図れると共に、デバイス自身の軽薄短小化を図ることが出来る。特に、高分子固体電解質は、柔軟性、軽量性、弾性、薄膜成形性、加工性、透明性などに優れており、電気自動車用高エネルギー電池や IC カード等の薄型製品の内蔵電池などに応用が考えられてい

る（渡辺、電気化学、62 巻、304 頁、1994 年）。

【0004】 上記の高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物に、リチウムスルホンイミド、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等のアルカリ金属塩を複合させた固体電解質（Salt-in-Polymer 型）が研究されてきたが、イオン伝導性は、高分子鎖の熱運動に起因することが明らかになり、アモルファス化など種々の試みがなされてきたものの、イオン伝導性と形状安定性の面から技術的な限界に至っている。

【0005】 そこで、イオン伝導性はイオン性液体が担い、力学的特性は高分子が担うという機能分離型の高分子固体電解質（Polymer-in-Salt 型）の概念が二つの研究グループより独立に提案された。その一つは、常温熔融塩として知られている N-ブチルピリジニウムハロゲン化物とハロゲン化アルミニウムとの錯体を高分子化合物で固定化したものである（渡辺ら、J. C. S. Chem. Commun.、929 頁、1993 年）。そして、他の一つは、2 種以上のリチウム塩を混合した過冷却液体を高分子化合物で固定化したものである（C. A. Angell ら、Nature、362 巻、137 頁、1993 年）。

【0006】 しかしながら、前者の複合体は、ハロゲン化物イオンによる腐食性に問題があり、後者の複合体は、熱力学的に不安定な過冷却液体を固定化したものであるから、経時的に結晶化するという問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、斯かる実情に鑑みなされたものであり、その目的は、腐食性がなく且つ経時的に安定な固体電解質としての高分子化合物複合体を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の要旨は、高分子化合物で常温熔融塩を固体化させた高分子化合物複合体であって、常温熔融塩が有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩とリチウム塩との混合物から成ることを特徴とする高分子化合物複合体に在する。

【0009】 以下、本発明を詳細に説明する。上記の有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩は、有機カルボン酸の共役陰イオンと脂肪族四級アンモニウム陽イオンとから成る。上記の有機カルボン酸としては、総炭素数が 1～10 のカルボン酸、具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、カプリン酸、メタクリル酸などの脂肪族モノカルボン酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などの脂肪族多価カルボン酸、例えば、安息香酸、サリチル酸などの芳香族モノカルボン酸、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸

を例示することが出来る。これらの中で好ましい有機カルボン酸は酢酸および安息香酸である。

【0010】脂肪族第四級アンモニウムとしては、一つのアシル基の炭素数が1~10のテトラアルキルアンモニウム、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、トリブチルエチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム等を例示することが出来る。これらの中で好ましい脂肪族第四級アンモニウムは、トリエチルメチルアンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム等の非対称テトラアルキルアンモニウムである。

【0011】有機カルボン酸の脂肪族第四級アンモニウム塩としては、具体的に、安息香酸トリエチルメチルアンモニウム塩、安息香酸テトラエチルアンモニウム塩、安息香酸トリブチルメチルアンモニウム塩、酢酸トリブチルメチルアンモニウム塩、酢酸トリエチルメチルアンモニウム塩などが挙げられる。これらの有機カルボン酸の脂肪族第四級アンモニウム塩は、1種または2種以上の混合物として使用される。

【0012】リチウム塩としては、有機酸のリチウム塩または無機酸のリチウム塩が挙げられる。有機酸のリチウム塩としては、例えば、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸リチウム、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)炭素酸リチウム等が挙げられ、無機酸のリチウム塩としては、例えば、 LiNO_3 、 LiSCN 、 LiClO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等が挙げられる。これらの中で好ましいリチウム塩は、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸リチウム等の有機酸リチウム塩である。

【0013】常温溶融塩は、上記の1種以上の有機カルボン酸の脂肪族第四級アンモニウム塩と1種以上のリチウム塩を混合することにより得られる。その混合比は、混合する塩の種類により決定されるが、高温にて両者が相溶し、室温に冷却しても固化しない混合比である。一般的には、有機カルボン酸の脂肪族第四級アンモニウム塩1モルに対し、リチウム塩は0.1~10モル、好ましくは0.2~2.0モルの割合で使用される。

【0014】高分子化合物としては、常温溶融塩をフィルム又は注型品状に固体化し得るものであれば何れの高分子化合物であってもよいが、好ましくは合成高分子化合物である。具体的には、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン等のポリビニル系高分子化合物、ポリオキシメチレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド

等のポリエーテル系高分子化合物、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド系高分子化合物、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系高分子化合物、ポリカーボネート系高分子化合物またはアイオン系高分子化合物などが挙げられるが、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド及びアイオン系高分子化合物が好ましい。

【0015】常温溶融塩と高分子化合物との配合比は、互いに相溶する範囲内であれば何れの混合比であってもよいが、一般的には、高分子化合物の使用割合は、常温溶融塩に対し、高分子化合物を構成するモノマーユニットとして1~80モル%、好ましくは5~20モル%である。ここで、モノマーユニットとして1モル%とは、ポリ塩化ビニルを例にとると、常温溶融塩1モルに対し、ポリ塩化ビニルのモノマー単位で0.01モル含んだポリ塩化ビニルの量を示し、ポリ塩化ビニルの分子量(重合度)とは無関係に決定される値である。

【0016】高分子化合物複合体としては、上記常温溶融塩中に高分子化合物を直接加え加熱溶解して冷却するか、または、適当な有機溶媒中で両者を混合し成形した後、減圧乾燥などの方法で溶媒を留去して得られる。また、上記溶融塩中でモノマーを重合させて高分子化合物複合体を得ることも可能である。

【0017】高分子化合物複合体は、漏液の問題がなく、腐食性もなく、安定なので、長期間の信頼性に耐える電気化学的デバイス用の固体電解質となる。また、そのイオン伝導性を利用して電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用することが出来る。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0019】実施例1

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ポリ塩化ビニル(PVC; 重合度1000)をテトラヒドロフランに溶解して3重量%の溶液とした。また、安息香酸トリエチルメチルアンモニウム塩(TEMA⁺B⁻)、酢酸リチウム(LiOAc)及びビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸リチウム(LiTFSI)を7:2:1モル比に混合し、約150℃で加熱溶融し、均一な液体を得た。これを予め冷却しておいたステンレス板と接触させて急冷し、常温溶融塩を得た。

【0020】上記のPVC溶液に常温溶融塩をPVCのモノマーユニットとして5モル%となる様に溶解し、キャスト法により高分子化合物複合体の薄膜を得た。この高分子化合物複合体をよく研磨したステンレス電極間に直径1cm、厚さ1mmのテフロン性スペーサーを介して挟み、密閉型導電率測定用セル、インピーダンスアナライザー及び恒温槽を使用して、周波数範囲5~13MHz、温度範囲25~10℃でセルのインピーダンス

を発振レベル 500mV にしてイオン伝導率を測定した。25℃ に於けるイオン伝導率は、 10^{-4}Scm^{-1} であった。6ヶ月保存してもステンレスの腐食は認められなかった。

【0021】なお、実施例 1 で得られた高分子化合物複合体について、異なる温度に於けるイオン伝導率を測定し、常温溶融塩の温度-イオン伝導率の相関図として図 1 に示した。また、参考例 1 として、実施例 1 で使用した常温溶融塩のみについても上記と同様にイオン伝導率を測定し、図 1 に示した。図 1 から明らかな様に、高分子化合物による複合化によっても、イオン伝導率は殆ど低下しないことが分かる。

【0022】実施例 2

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ポリアクリロニトリル (PAN) を N, N-ジメチルホルムアミドに溶解して 20 重量% 溶液を得た。この PAN 溶液に実施例 1 で得られた常温溶融塩を PAN のモノマーユニットとして 1.0 モル% となる様に溶解し、キャスト法により高分子化合物複合体の薄膜を得た。実施例 1 と同様に、この高分子化合物複合体の薄膜について 25℃ に於けるイオン伝導率を測定したところ、 10^{-5}Scm^{-1} であった。6ヶ月保存後のステンレスの腐食も認められなかった。

【0023】実施例 3

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ポリエチレンオキシド (PEO; 重合度 5700) をメチルエチルケトンに溶解し、10 重量% 溶液を得た。この PEO 溶液に実施例 1 で得えられた常温溶融塩を PEO のモノマーユニットとして 20 モル% となる様に溶解し、キャスト法により高分子化合物複合体の薄膜を得た。実施例 1 と同様に、この高分子化合物複合体の薄膜について 25℃ に於けるイオン伝導率を測定したところ、 10^{-5}Scm^{-1} であった。6ヶ月保存後のステンレスの腐食も認められなかった。

【0024】

【発明の効果】以上説明した本発明の高分子化合物複合体は、漏液の問題がなく、腐食性もなく、安定なので、長期間の信頼性に耐えることが出来、リチウム一次電池、リチウム二次電池、電解コンデンサー、電気二重層コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学的デバイス用の固体電解質として好適である。また、そのイオン伝導性を利用して、電子機器の帯電防止材や静電気シールド材として利用することも出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 常温溶融塩の温度-イオン伝導率の相関図である。

【図 1】

